

## RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT IMPACT RESISTANCE AND THERMAL STABILITY

Publication number: JP4332758

Publication date: 1992-11-19

Inventor: MORI HIROSHI; SHIGEMITSU HIDEYUKI

Applicant: MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: C08L25/12; C08L51/04; C08L51/08; C08L77/00;  
C08L25/00; C08L51/00; C08L77/00; (IPC1-7):  
C08L25/12; C08L51/04; C08L51/08; C08L77/00

- european:

Application number: JP19910131582 19910508

Priority number(s): JP19910131582 19910508

**Report a data error here**

### Abstract of JP4332758

**PURPOSE:** To provide a thermoplastic resin composition having excellent impact resistance and thermal stability. **CONSTITUTION:** A thermoplastic resin composition containing as essential components (A) a polyamide resin and (B) a graft copolymer produced by graft-polymerizing a vinyl cyanide monomer, an aromatic vinyl monomer and a vinylic monomer having a functional group selected from an amide group, an epoxy group and an acid group to a composite rubber comprising a polyorganosiloxane rubber and a poly alkyl (meth)acrylate rubber in a structure integrated so as to be mutually in separable.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-332758

(43) 公開日 平成4年(1992)11月19日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q S	9286-4 J		
25/12	L D W	9166-4 J		
	L E E	9166-4 J		
51/04	L K Y	7142-4 J		
51/08	L L T	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-131582

(22) 出願日 平成3年(1991)5月8日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 森 弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 重 光 英 之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性、耐熱安定性に優れた樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得る。

【構成】(A) ポリアミド樹脂、及び (B) ポリオルガ  
ノシロキサンゴムとポリアルキル (メタ) アクリレート  
ゴムとが相互に分離できないように一体化した構造を有  
する複合ゴムに、シアン化ビニル単量体、芳香族ビニル  
単量体及びアミド基、酸基、エポキシ基から選ばれた官  
能基を含有するビニル単量体を、グラフト重合させたグ  
ラフト共重合体を必須成分として含有する熱可塑性樹脂  
組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂10～90重量部と、(B) ポリオルガノシロキサンゴム成分(b-1) 5～90重量%とポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分(b-2) 95～10重量%とが相互に分離できないように一体化した構造を有する複合ゴム〔(B-1) ; (b-1) と(b-2) の合計量100重量%〕の存在下で、該複合ゴム15～95重量部に対し、シアン化ビニル単量体15～40重量%、芳香族ビニル単量体25～85重量%、及びアミド基、酸基、エポキシ基から選ばれた官能基を含有するビニル単量体0.5～25重量%とからなるビニル単量体混合物〔(B-2) ; ビニル単量体の合計100重量%〕85～5重量部〔(B-1) と(B-2) の合計量100重量部〕をグラフト重合して得られるグラフト共重合体10～90重量部と、(C) 芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びアミド基、酸基、エポキシ基から選ばれる官能基を含有するビニル単量体とを重合して得られる重合体0～60重量部〔(A)、(B) 及び(C) 成分の合計量100重量部〕と、(D) 強化用充填材0～100重量部からなる耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。更に詳しくはポリアミド樹脂系組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、耐薬品性、成形性、耐摩耗性等の性質が優れているため、自動車部品、電気電子部品等の広範な分野で使用されている。しかし、耐衝撃性、とりわけノッチ付きの衝撃強さが低いため用途がかなり制限されている。そこで、ポリアミド樹脂の耐衝撃性改良を目的とした樹脂組成物の研究が行われ、例えばポリアミド樹脂にABS樹脂をブレンドする方法が特公昭38-23476号公報に記載され、またアクリルゴムにアクリロニトリル、スチレンをグラフト共重合した重合体をブレンドする方法が特開昭51-36274号公報に記載されている。しかし、これらの方法は、ポリアミド樹脂の耐衝撃性が改善されるものの耐熱安定性や低温時における耐衝撃性の何れかが劣っている。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ポリアミド樹脂の低温時を含めた耐衝撃性と耐熱安定性を改善する方法について鋭意研究した結果、特定グラフト共重合体並びに必要により強化用充填材を特定の割合で配合することによって初期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0004】 すなわち、本発明は、(A) ポリアミド樹脂10～90重量部と、(B) ポリオルガノシロキサン

ゴム成分(b-1) 5～90重量%とポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分(b-2) 95～10重量%とが相互に分離できないように一体化した構造を有する複合ゴム〔(B-1) ; (b-1) と(b-2) の合計量100重量%〕の存在下で、該複合ゴム15～95重量部に対し、シアン化ビニル単量体15～40重量%、芳香族ビニル単量体25～85重量%、及びアミド基、酸基、エポキシ基から選ばれた官能基を含有するビニル単量体0.5～25重量%とからなるビニル単量体混合物〔(B-2) ; ビニル単量体の合計100重量%〕85～5重量部〔(B-1) と(B-2) の合計量100重量部〕をグラフト重合して得られるグラフト共重合体10～90重量部と、(C) 芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びアミド基、酸基、エポキシ基から選ばれる官能基を含有するビニル単量体とを重合して得られる重合体0～60重量部〔(A)、(B) 及び(C) 成分の合計量100重量部〕と、(D) 強化用充填材0～100重量部からなる耐衝撃性、耐熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物である。

【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

【0006】 (A) ポリアミド樹脂について。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂(A)としては、3員環以上のラクタム、重合可能なω-アミノ酸、或は二塩基酸とジアミンの重合縮合などによって得られるポリアミドを用いることができる。具体的には、ε-カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸などの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸とを重合縮合させて得られる重合体、又はこれらの共重合体、例えばナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4・6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12などが挙げられる。ポリアミドの使用量は、(A) (B) 及び(C) 成分の合計量100重量部のうちの10～90重量部であり、好ましくは30～90重量部である。この範囲を外れる場合は本発明で期待する性質を有する樹脂組成物が得られない。

【0007】 (B) 複合ゴム系グラフト共重合体について。

本発明で用いる複合ゴム系グラフト共重合体(B)は、ポリオルガノシロキサンゴム成分(b-1) 5～90重量%とポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分(b-2) 95～10重量%から構成され、両ゴム成分が実質上相互に分離できないように一体化した構造を有する

4

\*【0010】(1) ポリオルガノシロキサンゴム成分  
(b-1)。

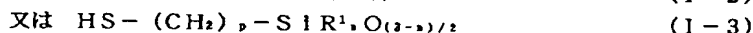
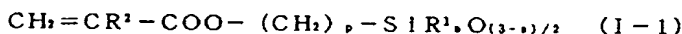
【0011】オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは、3～6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独で又は二種以上混合して用いられる。これらのオルガノシロキサンの使用量は、ポリオルガノシロキサンゴム成分中50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

20 【0012】架橋剤(Ⅰ)としては、3官能性又は4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラロープロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサンゴム成分中0.1~30重量%である。

【0013】グラフト交差剤（I）としては、次式

【0008】上記複合ゴムの代わりにポリオルガノシロキサンゴム成分及びポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分の何れか１種類あるいはこれらの単純混合物をゴム源として使用しても本発明の目的とする樹脂組成物の有する特徴は得られず、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分が複合一体化されたものをゴム源に用いてはじめて、低温においても優れた耐衝撃性を有し、また耐熱安定性に優れた成形物を与える樹脂組成物を得ることができる。なお、複合ゴムとしては、芯にポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを含み、中間層としてポリオルガノシロキサンゴムを、さらにその外層にポリアルキル（メタ）アクリレートゴムを有する三層構造をとるものが、物性面から好ましい。

【0009】本発明に使用する複合ゴムを製造するには乳化重合法が最適であり、まずポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調製し、次にアルキル（メタ）アクリレートゴムの合成用単量体をポリオルガノシロキサンゴムラテックスのゴム粒子に含浸させてから前記合成用単量体を重合するのか好ましい。以下に詳しく説明する。



(各式中R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基を、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基、nは0、1又は2、pは1～6の数を示す。)で表される単位を形成し得る化合物等が用いられる。式(I-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

【0014】なお式(I-1)の単位を形成しうるものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられ

る。グラフト交差剤の使用量はポリオルガノシロキサン  
ゴム成分中0~10重量%である。

【0015】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造は、例えば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の実施において、例えば、オルガノシロキサンと架橋剤（I）及び所望によりグラフト交叉剤（I）の混合液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。

【0016】 (2) ポリアルキル (メタ) アクリレート

ゴム成分(b-2)。

次に上記複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分(b-2)は以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(11)及びグラフト交叉剤(11)を用いて合成することができる。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、及びヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、n-ラウリルメタアクリレート等のアルキルメタアクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0017】架橋剤(11)としては、例えばエチレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタアクリレート等が挙げられる。

グラフト交叉剤(11)としては、たとえばアリルメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタアクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤(11)並びにグラフト交叉剤(11)は単独又は二種以上併用することができる。これら架橋剤及びグラフト交叉剤の合計の使用量は、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中0.1~20重量%である。

【0018】(3)複合ゴム。

次に、複合ゴムについて説明する。

複合ゴムは、アルキル(メタ)アクリレートゴムの合成用単量体をポリオルガノシロキサンゴムラテックスのゴム粒子に含浸させてから該合成用単量体を重合して製造するのが好ましい。すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックス中に、前記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(11)及びグラフト交叉剤(11)を添加し、ポリオルガノシロキサンゴム粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させてポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合を行う。

【0019】重合の進行と共にポリオルガノシロキサンゴムに複合一体化したポリアルキル(メタ)アクリレートゴムが形成され、実質上相互に分離できないポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが一体化した複合ゴムのラテックスが得られる。この場合アルキル(メタ)アクリレートをポリオルガノシロキサン粒子へ十分含浸させることによって、芯としてポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が、中間層としてポリオルガノシロキサンゴム成分が、さらに外層にポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分をもつ三層複合ゴムが得られ、この構造が物性面

から好ましい。なお、本発明の実施に際してはこの複合ゴムとしてポリオルガノシロキサンゴム成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの主骨格がn-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。

【0020】このようにして乳重合により調整された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、またポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とは複合一体化されているためアセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できない。また、本発明で使用する複合ゴムにおいて、ポリオルガノシロキサンゴム成分が90重量%を超えると、得られる樹脂組成物からの成形物の成形表面外観が悪化し、一方ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が95重量%を超えると、得られる樹脂組成物の成形物の低温下での耐衝撃性が特に悪化する傾向が生じ好ましくない。

【0021】上記複合ゴムの平均粒子径は0.08~0.6 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。平均粒子径が0.08 $\mu$ m未満になると得られる樹脂組成物からの成形物の耐衝撃性が悪化し、また平均粒子径が0.6 $\mu$ mを超えると得られる樹脂組成物からの成形物の耐衝撃性が悪化すると共に、成形表面外観が悪化する。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80重量%以上である。上記複合ゴムは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0022】(4)複合ゴムへのグラフト重合。

複合ゴムへのグラフト重合には、シアン化ビニル単量体、芳香族ビニル単量体、及び官能基含有単量体とからなるビニル単量体混合物を用いる。シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ユタクリロニトリル、フマルニトリル等が挙げられ、これらは単独で又は併用して使用できる。ビニル単量体混合物中のシアン化ビニル単量体の割合は15~40重量%である。この割合をはずれると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣ったり、成形時の着色が著しく好ましくない。

【0023】芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ハロゲン化スチレン、p-エチルスチレン等が挙げられ、これらは単独で又は併用して使用することができる。ビニル単量体混合物中の芳香族ビニル単量体の割合は25~85重量%である。この範囲をはずれると得られる樹脂組成物の耐衝撃性や成形性が劣り好ましくない。

【0024】官能基含有単量体としては、アミド基含有単量体、酸基含有単量体、エポキシ基含有単量体が挙げられ、アミド基含有単量体としてはアクリルアミド、

(メタ)アクリルアミドなどが用いられ、酸基含有単量体としては特に(メタ)アクリル酸が好ましく、エポキシ基含有単量体としてはメタクリル酸グリシジルが好ましい。これらは単独で又は併用して使用することができる。ビニル単量体混合物中の官能基含有単量体の割合は0.5~25重量%である。0.5重量%未満では、得られる樹脂組成物の耐衝撃性改良効果が劣り、25重量%を超える場合は、得られる樹脂組成物の流動性が低下する傾向が生じる。

【0025】また、グラフト重合には、共重合可能な他のビニル単量体を用いることもできる。これらの単量体としては、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンやN-フェニルマレイミドのようなマレイミド単量体が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。この共重合可能な他のビニル単量体は、ビニル単量体混合物中35重量%までの範囲で必要に応じて使用される。

【0026】また、複合ゴムの存在下で重合させる単量体の量は、複合ゴム15~95重量部に對し、5~85重量部、好ましくは複合ゴム87~95重量部に對し、13~5重量部(兩者の合計は100重量部)である。複合ゴム部分の含量が15重量部未満では耐衝撃性が不十分であり、95重量部を超える場合はゴム凝集が激しく加工性に問題が生じる。このようにして得られる複合ゴム系グラフト共重合体の粒子径は、特に、平均粒子径が0.1~0.7 $\mu$ mであるものが好ましい。

【0027】複合ゴム系グラフト共重合体(B)の使用量は(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部のうちの10~90重量部である。10重量部未満では得られる組成物は耐衝撃性が劣り、90重量部を超える場合は耐薬品性が劣るため好ましくない。複合ゴム系グラフト共重合体(B)は、単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0028】(C)重合体について、本発明における重合体(C)は、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及び官能基含有単量体とを重合して得られるものである。芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び官能基含有単量体は、グラフト重合体(B)で使用したものと同様のものが使用できる。重合体(C)成分中の芳香族ビニル単量体の割合は25~85重量%、シアン化ビニル単量体の割合は、15~40重量%、官能基含有単量体の割合は、得られる樹脂組成物の耐衝撃性の面から0.5~15重量%であることが好ましい。この範囲をはずれる場合は、本発明で期待する性質が得られない傾向にある。

【0029】また重合体(C)には、上記単量体の他に、劣位量の共重合可能な他のビニル単量体を用いることもできる。これらの単量体としては、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンやN-フェニルマレイミドのようなマレ

イミド単量体が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。この共重合可能な他のビニル単量体は、重合体(C)中35重量%までの範囲で必要に応じて使用される。

【0030】重合体(C)は、得られる樹脂組成物の成形性、耐熱性、弾性率の改良を目的として必要に応じて使用される。重合体(C)の使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部のうち、0~60重量部であり、好ましくは10~40重量部である。60重量部を超える場合は、本発明で期待する性質を有する樹脂組成物が得られない。また重合体(C)の固有粘度は、得られる樹脂組成物の成形性、耐衝撃性の面から0.3~1.5のものが好ましく用いられる。

【0031】(D)強化用充填材について、本発明においては、更に必要に応じ強化用充填材(D)を配合することにより、得られる樹脂組成物の耐熱性、剛性、熱寸法安定性を向上させることができる。強化用充填材(D)としては、ガラス繊維、カーボン繊維等の無機繊維や、ウオラストナイト、タルク、マイカ粉、ガラス箔、チタン酸カリ等の無機フィラーの少なくとも1種であるが、特にこれらに限定されるものではない。また、得られる樹脂組成物による成形品の外観向上を目的として、これら充填材の粉砕品も好ましく用いることができる。

【0032】強化用充填材(D)の使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に對して、0~100重量部である。100重量部を超える場合は、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣るため、本発明の目的とする樹脂組成物にならない。

【0033】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて改質剤、離型剤、光及び熱に対する安定剤、染料等の種々の添加剤を適宜加えることもできる。本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製方法としては、通常樹脂のブレンドで用いられるヘンシェルミキサー、タンブラー等の装置を使用することができる。また、賦形についても、単軸押出機、二軸押出機、射出成形機等の通常の賦形に用いられる装置を使用することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお、下記実施例及び比較例中「部」及び「%」は各々「重量部」、「重量%」を意味する。なお、各実施例、比較例中の各物性の評価法は下記の方法によつて行われた。

(1)アイゾット衝撃強度

ASTM D-256により測定した。単位: Kg $\cdot$ cm/m $\cdot$ cm、1/4インチ厚み、ノッチ付き試片使用。

(2)熱変形温度

ASTM D-648により測定した。単位:  $^{\circ}$ C、曲げ応力: 4.6 Kg/cm $^2$

## 【0035】(3) 耐熱安定性

試片を120℃のオープンに240時間放置し、ASTM D-1925に準拠し、カラーコンピュータCSM-4-2型スガ試験機(株)製で $\Delta E$ を測定した。また、アイソット衝撃強度も測定した。

## (4) 曲げ弾性率

試片を23℃、50RHの条件下に1週間おき、ASTM D-790により測定した。単位:  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、1/8インチ厚み、支点間5cm、曲げ速度1.3mm/sec。

【0036】実施例及び比較例で使用した各成分は、次の通りである。

## (A) ポリアミド樹脂

東洋紡(株)製ナイロン6(T870)を使用した。

## 【0037】(B) 複合ゴム系グラフト共重合体

次に示す製造方法のうち、B-1~B-4は本発明における複合ゴム系グラフト共重合体の製造方法であり、B-5~B-7は比較例のための複合ゴム系グラフト共重合体の製造方法である。

## 【0038】グラフト共重合体(B-1)の製造。

テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモナイザーにより300Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを6.9に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンゴムラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンゴムの重合率は89.7%であり、ポリオルガノシロキサンゴムの平均粒子径は0.16 $\mu\text{m}$ であった。

【0039】このポリオルガノシロキサンゴムラテックス100部(固形分30%)採取し、攪拌器を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水120部を加え空素置換をしてから50℃に昇温し、アクリル酸n-ブチル37.5部、メタクリル酸アリル2.5部及びtert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサンゴム粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.0003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.001部、ロンガリット0.17部及び蒸留水3部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を

測定したところ0.19 $\mu\text{m}$ であった。また、このラテックスを乾燥し、固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ90.3%であった。

【0040】この複合ゴムラテックス(固形分として70重量部)に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部、アクリロニトリル9部、スチレン19部及びメタクリルアミド2部との混合液を70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で1時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体の重合率は98.6%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム5%の熱水中に滴下することにより凝固、分離し、洗浄した後、75℃で16時間乾燥し、複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)を得た。

## 【0041】グラフト共重合体(B-2)の製造

テトラエトキシシラン2部、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモナイザーにより300Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを6.9に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンゴムラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンゴムの重合率は89.7%であり、ポリオルガノシロキサンゴムの平均粒子径は0.16 $\mu\text{m}$ であった。

【0042】このポリオルガノシロキサンゴムラテックス100部(固形分30%)採取し、攪拌器を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水120部を加え空素置換をしてから50℃に昇温し、アクリル酸n-ブチル56.25部、メタクリル酸アリル3.75部及びtert-ブチルヒドロペルオキシド0.45部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサンゴム粒子に浸透させた。ついで、硫酸第1鉄0.0003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.001部、ロンガリット0.17部及び蒸留水3部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.23 $\mu\text{m}$ であった。また、このラテックスを乾燥し、固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ88.5%であった。

11

【0043】この複合ゴムラテックス（固形分として90部）に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部、アクリロニトリル2.5部、スチレン6.5部及びメタクリルアミド1.0部との混合液を70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で1時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム5%の熱水中に滴下することにより凝固、分離し、洗浄した後、75℃で16時間乾燥し、複合ゴム系グラフト共重合体（B-2）を得た。

【0044】グラフト共重合体（B-3）の製造。  
グラフト共重合体（B-2）で使用了のと同じ複合ゴムラテックス（固形分として70部）に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部、アクリロニトリル8.6部、スチレン20.9部、及びメタアクリル酸0.5部との混合液を70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で1時間保持し複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体の重合率は99.3%であった。グラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム5%の熱水中に滴下することにより凝固、分離し、洗浄した後、75℃で16時間乾燥し複合ゴム系グラフト共重合体（B-3）を得た。

【0045】グラフト共重合体（B-4）の製造  
グラフト共重合体（B-2）で使用了のと同じ複合ゴムラテックス（固形分として70部）に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部、アクリロニトリル8.6部、スチレン21.1部及びメタクリル酸グリシジル0.3部の混合物を1時間連続滴下した。その後70℃で1時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体の重合率は、99.2%であった。グラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム5%の熱水中に滴下することにより凝固、分離、洗浄した後75℃で16時間乾燥し、複合ゴム系グラフト共重合体（B-4）を得た。

【0046】グラフト共重合体（B-5）の製造  
グラフト共重合体（B-1）で使用了のと同じポリオルガノシロキサンゴムラテックス100部（固形分30%）採取し、攪拌器を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水120部を加え空素置換をしてから50℃に昇温し、アクリル酸n-ブチル37.5部、メタクリル酸アリル2.5部及びtert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサンゴム粒子に浸透させた。ついで、硫酸第1鉄0.0003部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.001部、ロンガリット0.17部及び蒸留水3部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.1

12

9μmであった。また、このラテックスを乾燥し、固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ90.3%であった。

【0047】この複合ゴムラテックス（固形分として70部）に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部、アクリロニトリル9部及びスチレン21部との混合液を70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で1時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体の重合率は98.6%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム5%の熱水中に滴下することにより凝固、分離し、洗浄した後、75℃で16時間乾燥し、複合ゴム系グラフト共重合体（B-6）を得た。

【0048】グラフト共重合体（B-7）の製造。  
グラフト共重合体（B-7）は、ポリオルガノシロキサンゴムのグラフト共重合体であり、次の様にして製造した。テトラエトキシシラン3.0部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン1.0部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン96.0部を混合し、混合シロキサン100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸1.0部を溶解した蒸留水300部に混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通すことにより乳化、分散させ、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で4時間加熱した後5℃で24時間冷却した。ついで、水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.2に中和し、重合を完結した。得られたポリオルガノシロキサンゴムの重合率は91.2%、固形分濃度は22.74%、膨潤度（ポリオルガノシロキサンをトルエン溶媒下で25℃で飽和したとき、ポリオルガノシロキサンが吸収しているトルエンの重量割合）は7.4であり、ポリオルガノシロキサンゴムの粒子径は、0.150μmであった。

【0049】このポリオルガノシロキサンゴムラテックス263.9部（固形分濃度22.74%）をセバラブルフラスコに入れ、空素置換をしてから70℃に昇温し、アクリロニトリル1.0部、スチレン3.0部及びtert-ブチルヒドロペルオキシド0.08部からなるモノマー混合物を仕込み30分間攪拌した。さらにロンガリット0.12部、硫酸第1鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部及び水10部の水溶液を投入しラジカル重合を開始し、重合発熱がなくなったのち2時間反応温度を維持して重合を終了させた。得られたグラフト共重合体の重合率は97%、グラフト率は48%、グラフト効率は72%であった。得られたラテックスを、塩化カルシウム、2水塩を5部溶解した熱水中に滴下することにより重合体を凝固、分離し、乾燥して水分を除去し、グラフト共重合体（B-



7)を得た。

【0050】グラフト共重合体(B-8)の製造。

グラフト共重合体(B-8)は、肥大化ポリブタジエンラテックスのグラフト共重合体であり、次の様にして製造した。固形分含量が33%、平均粒子径0.08 $\mu$ mのポリブタジエンラテックス60部(固形分として)に、  
10 アクリル酸n-ブチル単位85%、メタクリル酸単位15%からなる平均粒子径0.08 $\mu$ mの共重合体ラテックス1部(固形分として)を攪拌しながら添加し、30分間攪拌を続け平均粒子径0.28 $\mu$ mの肥大化ゴムラテックスを得た。

【0051】得られた肥大化ゴムラテックス(固形分として65部)を反応容器に加え、更に蒸留水50部、ウッドロジン乳化剤2部、テモールN(商品名、花王(株)製、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物)0.2部、水酸化ナトリウム0.02部、デキストローズ0.35部、アクリル酸ブチル5部及びクメンハイドロパーオキサイド0.1部を攪拌しながら添加し、昇温させて内温60℃の時点で硫酸第一鉄0.05部、ピロリン酸ナトリウム0.2部、亜二チオン酸ナトリウム0.03部を加え内温60℃に1時間保持した。1時間保持後アクリロニトリル8.7部、スチレン21.3部、ク\*

\*メンハイドロパーオキサイド0.2部tert-ドデシルメルカプタン0.5部の混合物を90分間にわたり連続的に滴下した後1時間保持して冷却した。得られたグラフト共重合体ラテックスを希硫酸で凝析した後、洗浄、濾過、乾燥してグラフト共重合体(B-8)を得た。

【0052】(C)重合体

重合体(C-1)~(C-5)の製造

それぞれ表1に示す組成の重合体(C-1)~(C-5)を懸濁重合法によって得た。重合体(C-1)、(C-2)及び(C-4)は本発明における重合体であり、重合体(C-3)及び(C-5)は比較例のためのものである。なお、単量体:水=1:1.2とし4時間で重合を終了した。これら重合体の25℃での還元粘度 $\eta_{sp}/c$ を表1に併せて示す。なお、表1中の $\eta_{sp}/c$ は、重合体(C-1)~(C-3)については、0.2%ジメチルホルムアミド溶液で、重合体(C-4)~(C-5)については、1%クロロホルム溶液でそれぞれ測定した値である。

【0053】

【表1】

	組 成 (%)	還元粘度( $\eta_{sp}/c$ )
重 合 体 (C-1)	アクリロニトリル 28.5	0.80
	スチレン 66.5	
	メタクリルアミド 5.0	
重 合 体 (C-2)	アクリロニトリル 28	0.82
	スチレン 70	
	アクリル酸 1	
重 合 体 (C-3)	アクリロニトリル 29	0.62
	スチレン 71	
重 合 体 (C-4)	メタクリル酸メチル 30	0.07
	アクリロニトリル 22	
	スチレン 43	
	アクリル酸グリシジル 5	
重 合 体 (C-5)	メタクリル酸メチル 30	0.07
	アクリロニトリル 25	
	スチレン 45	

【0054】(D)強化用充填材  
ガラス繊維として、日本電気硝子(株)製「ECSO3T-34」を、炭素繊維として三菱レイヨン(株)製「パイロフィルTR-06N」を、タルクとしてファイザーMSP(株)製「マイクロタルク10.52」を使用した。

【0055】樹脂組成物の調製と評価  
上記の各重合体、ガラス繊維、炭素繊維、タルク等の各

40 成分を表2に示す割合で配合し、ヘンシェルミキサーにて5分間混合した後、スクリーンの直径3.0mmの2軸押出機でペレット化した。これらペレットを用いて各種物性を前記方法により評価した。結果を表2に併せて示す。

【0056】

【表2】

2

	実 験										例										比 較 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8												
ポリアミド(A)	75	75	75	75	60	60	60	60	60	60	75	75	75	60	60	60	60	80												
グラフト重合体(B-1)	25				20	20	20	20	20	20				20	20															
グラフト重合体(B-2)		25																												
グラフト重合体(B-3)			25																											
グラフト重合体(B-4)				25																										
グラフト重合体(B-5)											25																			
グラフト重合体(B-6)												25																		
グラフト重合体(B-7)													25																	
重合体(C-1)					20																									
重合体(C-2)						20																								
重合体(C-3)							20							20																
重合体(C-4)								20																						
重合体(C-5)																														
ガラス繊維(D-1)									15								15													
炭素繊維(D-2)										10								10												
タルク(D-3)								6								6														
アイソソット樹脂濃度 25℃, (lg・cm/cm)	60	70	60	55	40	60	55	35	18	20	18	9	16	10	10	3	3	3												
アイソソット樹脂濃度 -30℃, (lg・cm/cm)	11	25	17	15	10	13	15	12	12	12	8	6	8	3	2	2	2	2												
耐熱温度(℃)	105	105	105	105	106	106	106	160	>180	>180	105	105	105	105	105	150	>180	>180												
耐熱安定性(ΔE)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2												
耐熱安定性・アイソソット 樹脂濃度25℃(lg・cm/cm)	50	50	50	50	30	45	40	25	16	16	10	7	8	8	7	3	3	3												
引張強度(σ) ×10 <sup>4</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	18	18	19	19	22	22	22	27	35	35	18	19	19	22	24	27	35	35												
引張伸度(%)	>100	>100	70	60	70	70	60	20	20	20	15	15	15	10	10	5	2	3												

【0057】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂系の熱可塑性樹脂組成物は、高温時は勿論のこと低温時においても優

れた耐衝撃性を有し、しかも耐熱性が良好であり、自動車部品、電子部品等広範な分野に極めて有用である。